

# GEOCHEMIE DNOVÝCH SEDIMENTŮ MRTVÉHO RAMENE ČERTÁK: KONTAMINACE TĚŽKÝMI KOVY

Geochemistry of the bottom sediments in oxbow lake Čerták: contamination by heavy metals

Pavla Filipská, Josef Zeman, Ondřej Bábek

Ústav geologických věd, PřF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno; e-mail: 162595@mail.muni.cz

(25–33 Uherské Hradiště)

**Key words:** bottom sediment, oxbow lake, heavy metal, contamination

## Abstract

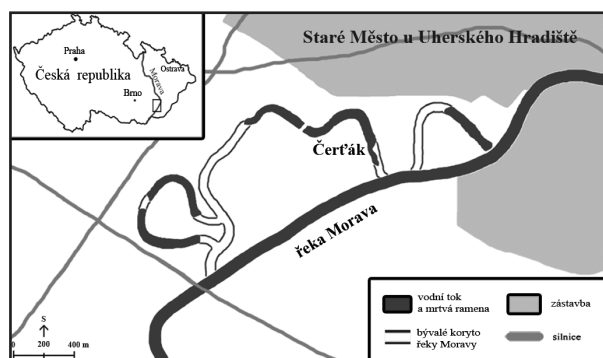
The objective of this study was to evaluate geochemistry of bottom sediments in oxbow lake Čerták and their potential to bind heavy metals. The bottom sediments show the ability to accumulate large amount of heavy metals from water. Based on the fact, they can be potential sources of pollution. Oxidation of these sediments could lead to a mobilization of the metals into aqueous environment.

## Úvod

V posledních letech je kontaminaci životního prostředí věnována značná pozornost. Mezi hlavními polutanty, které mohou mít negativní dopad na prostředí, patří těžké kovy. Nejčastějšími objekty výzkumu v souvislosti se znečištěním kovy se stávají sedimenty řek a vodních rezervoárů. Říční toky fungují jako transportní médium těžkých kovů. Více než 90 % zátěže v podobě těžkých kovů ve vodních systémech je vázáno na plaveniny a dnové sedimenty (Calmano et al. 1993). V prostředí mrtvých ramen řek se plaveniny usazují a vytvářejí dnové sedimenty. Ty se zde mohou hromadit a vytvářet několik desítek let starý záznam sedimentace, který odráží stupeň kontaminace nesený řekou v minulosti (Kopp – Kliment 1997). Na druhé straně, sedimenty mrtvých ramen představují potenciální zdroje kontaminace. Při prudkých změnách hydrodynamických podmínek (během rozsáhlých povodňových událostí) mohou být tyto sedimenty erodovány do hloubky několika decimetrů. To následně vede k přenosu znečištěných sedimentů do hlavního toku, kde dojde k oxidaci a obecnému zvýšení mobility a toxicity těžkých kovů, které v nich byly vázány (Baborowski et al. 2007, Haag et al. 2001). Prudké zvýšení Eh má za následek oxidační rozklad sulfidů a organické hmoty, čímž dojde k uvolnění kovů v nich vázaných (Calmano et al. 1993).

## Místo studia

Mrtvé rameno řeky Moravy Čerták se nachází ve v. části České republiky na katastrálním území obce Staré Město u Uherského Hradiště (obr. 1). Je situováno na pravém břehu řeky, kde vzniklo odtržením od hlavního toku v průběhu regulačních prací, které proběhly ve 20. a 30. letech 20. století (Bezďčka et al. 2000). Mrtvé rameno Čerták je spojeno s řekou Moravou pomocí umělého asi 70 cm širokého kanálu, který prochází ochrannou



Obr. 1: Schematická mapa mrtvého ramene Čerták a okolí.

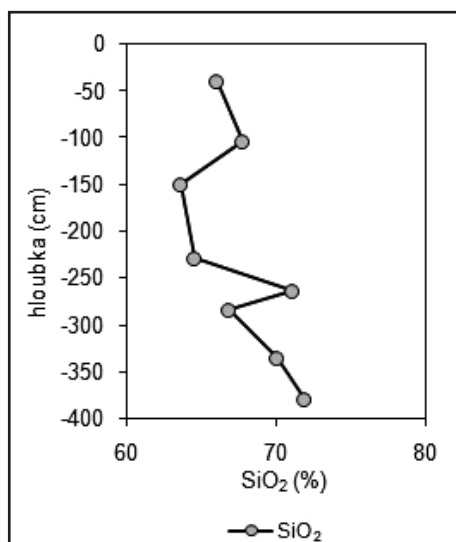
Fig. 1: Schematic map of oxbow lake Čerták and its surroundings.

hrází. Propojení s aktivním tokem umožňuje pohyb vody a současně i plavenin do mrtvého ramene Čerták. Cílem práce bylo vyhodnotit geochemii dnových sedimentů, jejich kontaminaci těžkými kovy a posoudit, zda mohou představovat potenciální zdroj znečištění.

## Metodika

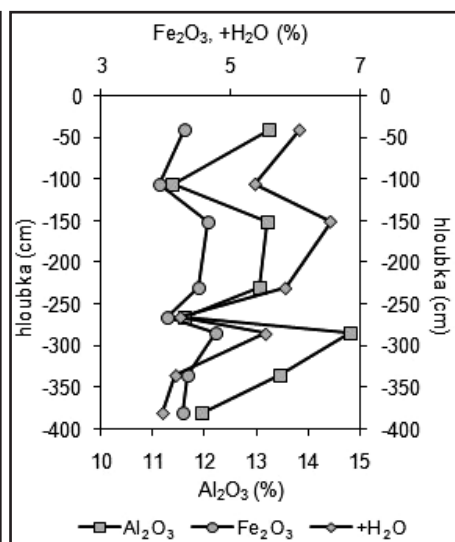
Vzorky dnových sedimentů mrtvého ramene Čerták byly odebrány na břehu j. okraje sondami, které byly hloubené pomocí vibračního kladiva do hloubky 4 m. K získání těchto vzorků byla použita perkusní vrtná sada Eijkelpamp. Sedimentární jádra byla popsána, zabalena do průsvitných fólií a poté transportována do laboratoře.

Při laboratorním zpracování byly sedimenty homogenizovány, vysušeny a sítovány na frakci < 2 mm. Tato frakce byla mleta v achátovém mlýnku a následně kvartací zmenšena na požadovanou hmotnost. Takto připravený vzorek byl analyzován na obsahy těžkých kovů a silikátovou matici. Stanovení obsahu těžkých kovů ve vzorcích sedimentů (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V, Zn) bylo provedeno po celkovém rozkladu vzorku



Obr. 2: Koncentrace  $\text{SiO}_2$  v závislosti na hloubce sedimentárního profilu.

Fig. 2: Concentration of  $\text{SiO}_2$  in dependence on depth of sedimentary profile.



Obr. 3: Koncentrace  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $+\text{H}_2\text{O}$  v závislosti na hloubce sedimentárního profilu.

Fig. 3: Concentration of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $+\text{H}_2\text{O}$  in dependence on depth of sedimentary profile.

směsí kyseliny fluorovodíkové a chloristé (ISO 14869-1). Pro následné stanovení obsahu těžkých kovů byla použita metoda ICP-MS (Agilent 7500cs). Celková koncentrace rtuti byla analyzována metodou tepelné oxidace za využití detektoru AMA-254 (Altec). Pro analýzy silikátové matrice byly vzorky sedimentů taveny směsí lithium tetraborátu a metaborátu (Spectromelt A12) a rozpuštěny ve zředěné kyselině dusičné. Oxidy silikátové matrice ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  a  $\text{TiO}_2$ ) byly stanoveny metodou ICP-OES (Jobin-Yvon 170 Ultrac). Síra v podobě  $\text{SO}_3$  byla přepočítána na obsah sulfidické síry S, protože dnové sedimenty Čertáku jsou černě páskované, což odpovídá přítomnosti redukčních podmínek. Množství karbonátů ( $\text{CO}_2$ ) bylo určeno manometrickou metodou. Pro stanovení chemicky vázané vody ( $+\text{H}_2\text{O}$ ) byla použita gravimetrická metoda. Vzorky sedimentů, které byly analyzovány na celkový obsah organického a anorganického uhlíku (TOC a TIC) byly homogenizovány a krátce vysušeny. Elementární analýza organického a minerálního uhlíku v hornině byla provedena na přístroji Eltra.

## Výsledky

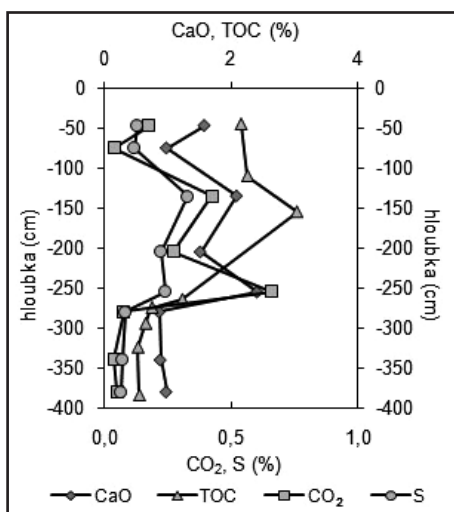
Podle výsledků silikátové analýzy dnových sedimentů je jejich základní hmota dominantně tvořena složkou  $\text{SiO}_2$ . Z dalších stanovených oxidů jsou významně zastoupeny  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  a  $\text{MgO}$ . Množství  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  a  $+\text{H}_2\text{O}$  směrem do hloubky sedi-

mentárního profilu různě kolísá. Relativní obsah  $\text{SiO}_2$  ukazuje na zastoupení křemene. Trend v zastoupení křemene je inverzní vůči složkám  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $+\text{H}_2\text{O}$  (obr. 2 a 3), které reprezentují především jílové minerály, hydroxidy a oxo-hydroxidy. To ukazuje, že místa s vyšším obsahem křemenné hmoty jsou ochuzena o jílové minerály.

Další skupinou složek, jejichž zastoupení je směrem do hloubky vzájemně podobné, jsou S,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ , TIC a TOC (obr. 4). Složka S představuje obsah sulfidů.  $\text{CO}_2$  a TIC odpovídají zastoupení anorganického uhlíku, nacházejícího se převážně

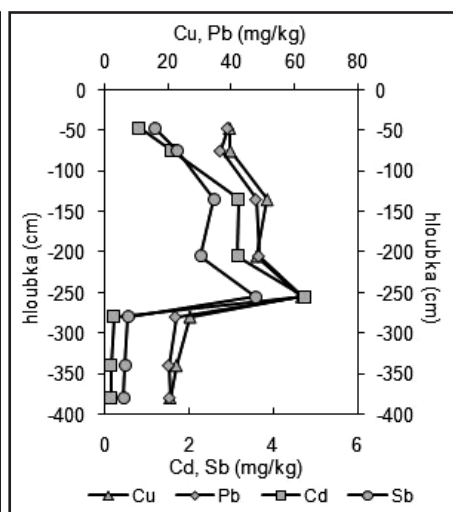
v podobě karbonátových minerálů. V důsledku dominantního zastoupení vápníku v karbonátech má podobný trend i  $\text{CaO}$ . TOC odpovídá zastoupení organických látek. V nejnižších položených sedimentárních vrstvách je množství těchto složek malé. Směrem k povrchu jejich koncentrace rostou. Ostatní oxidy nejeví v rámci sedimentárního profilu žádné trendy nebo je jejich zastoupení nevýznamné.

Sledované těžké kovy lze rozdělit do dvou skupin podle jejich distribuce napříč sedimentárním profilem. První skupina zahrnuje As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb a Zn. Vývoj koncentrací těchto kovů, případně polokovů, je vzájemně velmi podobný. Nejvyšší obsahy byly zjištěny ve spodní části profilu. Ve vyšší části profilu jejich množství roste. Jejich nejvyšší koncentrace odpovídají hloubkám, ve kterých byly zjištěny nejvyšší koncentrace S,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ , TIC a TOC (obr. 4 a 5). Druhá skupina těžkých kovů se



Obr. 4: Koncentrace  $\text{CaO}$ , TOC,  $\text{CO}_2$  a S v závislosti na hloubce sedimentárního profilu.

Fig. 4: Concentration of  $\text{CaO}$ , TOC,  $\text{CO}_2$ , S in dependence on depth of sedimentary profile.



Obr. 5: Koncentrace Cu, Pb, Cd a Sb v závislosti na hloubce sedimentárního profilu.

Fig. 5: Concentration of Cu, Pb, Cd, Sb in dependence on depth of sedimentary profile.

vzájemně podobným vývojem napříč sedimentárním profilem zahrnuje Co, Ni a V. Koncentrace těchto kovů s hloubkou různě kolísají a odpovídají vývoji v zastoupení  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $+\text{H}_2\text{O}$ .

### Diskuze

Na základě výsledků chemických analýz sedimentů, lze studovaný sedimentární profil rozdělit na dvě základní vrstvy, které představují dvě různé etapy vývoje. Hranice mezi nimi odpovídá hloubce zhruba 270 cm. Sedimenty těchto dvou vrstev se liší zastoupením jednotlivých složek.

Chemické složení vrstev se výrazně liší obsahem sulfidů, karbonátů a organických látek. Ve spodní vrstvě bylo zjištěno mnohem nižší množství S, CaO,  $\text{CO}_2$ , TIC a TOC (obr. 4). Ve svrchní vrstvě jejich koncentrace nápadně rostou. Rozložení koncentrací výše jmenovaných složek směrem do hloubky odpovídá vývoji koncentrací většiny sledovaných těžkých kovů, případně polokovů (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb, Zn) (obr. 5). Tyto výsledky ukazují, že dominantní podíl těžkých kovů bude vázán v sulfidech a karbonátech, případně může tvořit komplexy s organickou hmotou. Uvedený předpoklad byl také podpořen výsledky geochemického modelování, provedeného pro složení a podmínky jednotlivých vzorků.

Na druhé straně, množství  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  a  $+\text{H}_2\text{O}$  se v sedimentech spodní a svrchní vrstvy výrazně neliší (obr. 2 a 3). Rozložení koncentrací  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  a  $+\text{H}_2\text{O}$  směrem do hloubky odpovídá V, Ni a Co. Proto je možné, že tyto kovy jsou v sedimentech dominantně vázány prostřednictvím sorpce na povrch jílových minerálů, případně oxohydroxidů trojmocného železa a čtýřmocného manganu, které v přírodních sedimentech působí jako hlavní sorbenty těžkých kovů.

Odlišné složení svrchní a spodní vrstvy je způsobeno rozdílným typem sedimentačního prostředí, ve kterém se vrstvy ukládaly. Spodní část sedimentárního profilu představuje sedimentaci v rámci aktivního koryta řeky Moravy, zatímco sedimenty svrchní vrstvy byly ukládány v rámci depozičního prostředí mrtvého ramene Čerťák. Tento závěr odpovídá výsledkům práce Bábka et al. (2008). Sedimenty mrtvého ramene obsahují více organického detritu, který svým rozkladem snižuje hodnotu oxidačně-redukčního potenciálu k anoxickým až redukčním podmínkám. V těchto podmínkách se těžké kovy srážejí a akumulují v sedimentech převážně v podobě sulfidů, ve kterých jsou pevně vázány. Část těžkých kovů může tvořit komplexy s organickou hmotou. Stejně závěry uvádějí Calmano et al. (1993), Clark et al. (1998) a Whiteley – Pearce (2003). Pravděpodobně proto svrchní sedimentární vrstva, která byla ukládána v rámci mrtvého ramene, obsahuje vyšší koncentrace těžkých kovů.

### Závěr

Tyto výsledky potvrzují, že se těžké kovy mohou v mrtvých ramenech či lagunách řek akumulovat ve větší míře než v sedimentech aktivních říčních toků a mohou představovat potenciální riziko znečištění vodního prostředí. V případě oxidace dnových sedimentů dochází k rozkladu sulfidů, organické hmoty a desorpce a těžké kovy v nich vázané se mohou uvolnit do vodního prostředí. K těmto procesům dochází zejména v průběhu eroze sedimentů během povodní nebo při prohrabávání či vybagrování sedimentů na povrch, kde jsou vystaveny oxidačním podmínkám.

### Poděkování

Studium bylo podporováno výzkumným záměrem MSM0021622412.

### Literatura

- Baborowski, M. – Bittner, O. – Morgenstern, P. – Krüger, F. – Lobe, I. – Rupp, H. – Tümpling, W. (2007): Spatial and temporal variability of sediment deposition on artificial-lawn traps in a floodplain of the River Elbe. – *Environmental Pollution*, 148, 3, 770–778.
- Bábek, O. – Hilscherová, K. – Nehyba, S. – Zeman, J. – Faměra, M. – Franců, J. – Holoubek, I. – Machát, J. – Klánová, J. (2008): Contamination history of suspended river sediments accumulated in oxbow lakes over the last 25 years. – *Journal of Soils and Sediments*, 8, 3, 165–176.
- Bezděčka, P. – Čoupek, J. – Galuška, L. – Pojsl, M. – Tarcalová, L. (2000): Staré město v proměnách staletí. 1–412, Město Staré Město. Staré Město u Uherského Hradiště.
- Calmano, W. – Hong, J. – Förstner, U. (1993): Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. – *Water Science and Technology*, 28, 8–9, 223–235.
- Clark, M. W. – McConchie, D. – Lewis, D. W. – Saenger, P. (1998): Redox stratification and heavy metal partitioning in *Avicennia*-dominated Langrova sediments: a geochemical model. – *Chemical Geology*, 149, 147–171.
- Haag, I. – Kern, U. – Westrich, B. (2001): Erosion investigation and sediment quality measurements for a comprehensive risk assessment of contaminated aquatic sediments. – *The Science of the Total Environment*, 266, 1–3, 249–257.
- Kopp, J. – Kliment, Z. (1997): Hodnocení plaveninového režimu na zdrojnicích Berounky. – *Sborník ČGS*, 102, 2, 130–138. Praha.
- Whiteley, J. D. – Pearce, N. J. G. (2003): Metal distribution during diagenesis in the contaminated sediments of Dulas Bay, Anglesey, N. Wales, UK. – *Applied Geochemistry* 18, 901–913.